

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 29 JUL. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Important

Remplir impérativement la 2ème page.

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 19061

REMISE DES PIÈCES DATE 26 JUIL. 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0209508 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 26 JUIL. 2002 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET HIRSCH-POCHART 34, rue de Bassano 75008 PARIS FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 19965 TFE 34			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____			
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMBUSTIBLE EMULSIONNE EAU / HYDROCARBURES, SA PREPARATION ET SES UTILISATIONS			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		TOTALFINAELF FRANCE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	24, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 26 JUIL 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0209508 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		19965 TFE 34	
6 MANDATAIRE			
Nom		POCHART	
Prénom		François	
Cabinet ou Société		Cabinet HIRSCH-POCHART	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	34, rue de Bassano	
	Code postal et ville	75008	PARIS
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.53.23.92.12	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.47.23.49.13	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition.)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) M. ROCHET 99-1100 POCHART François		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. MARIELLO	

COMBUSTIBLE EMULSIONNE EAU / HYDROCARBURES,
SA PREPARATION ET SES UTILISATIONS

5 La présente invention concerne un combustible
constitué d'une émulsion d'eau et d'hydrocarbures
liquides, destiné à être utilisé dans les moteurs et les
machines thermiques. Plus précisément, la présente
invention concerne un combustible émulsionné
10 eau/hydrocarbures, dont la teneur de la phase
hydrocarbonée en certaines paraffines permet de réduire
les émissions lors de la combustion.

 Depuis plusieurs années, la plupart des compagnies
pétrolières travaillent à la mise au point de
15 combustibles (et en particulier de carburants) comprenant
des produits de substitution aux hydrocarbures d'origine
pétrolière, dans un souci à la fois d'économie des
hydrocarbures et de limitation de la pollution. Ainsi,
l'eau est très vite apparue comme un substituant partiel
20 particulièrement intéressant, à condition d'être
maintenue en émulsion stable avec les hydrocarbures.

 Ainsi, les demandes de brevet WO 93/18117, WO
97/34969 et WO 01/48123 décrivent des combustibles
constitués d'un mélange contenant en général au moins 5%
25 en poids d'eau et des hydrocarbures, maintenu en émulsion
grâce à l'utilisation de compositions particulières
d'additifs tensio-actifs. Par rapport à un carburant
traditionnel constitué exclusivement d'hydrocarbures, ces
combustibles permettent, lors de la combustion dans un
30 moteur diesel, de réduire les émissions en composés
polluants tels qu'en particulier les oxydes d'azote, le
monoxyde de carbone, les particules solides et les
hydrocarbures imbrûlés.

 La demande de brevet DE 3023372 décrit un carburant
35 pour moteurs diesel constitué d'une émulsion comprenant
au moins 80% en volume d'hydrocarbures et de 12 à 20% en
volume d'eau, ainsi que de 0,5 à 1,5% en volume d'un
agent émulsifiant qui est un éther d'alkylphénol et de

polyglycol. Les hydrocarbures sont un mélange d'au moins 10% en volume d'une « huile moyenne » (du type des gazoles classiques) et de au plus 90% en volume d'une « huile lourde » qui peut être constituée en particulier, en tout ou partie, d'huile végétale. L'avantage principal de ce carburant est qu'il permet d'économiser de manière substantielle les coupes d'hydrocarbures à la base des gazoles classiques, en les substituant partiellement par deux autres constituants (l'eau et des huiles végétales).

La présente invention vise à proposer un combustible émulsionné à base d'hydrocarbures et d'eau, qui permet de réduire encore les émissions polluantes par rapport aux carburants émulsionnés connus dans l'art antérieur.

En effet la Demanderesse a découvert que, de manière surprenante, ces émissions pouvaient être sensiblement réduites à condition que les hydrocarbures entrant dans la composition de l'émulsion contiennent une quantité substantielle d'une famille particulière de paraffines, à savoir les normales paraffines (paraffines linéaires) en C8 à C22 (c'est à dire dont le squelette est constitué de 8 à 22 atomes de carbone). Des mélanges de telles normales paraffines sont envisagés.

A cet effet, la présente invention concerne un combustible émulsionné contenant une phase liquide hydrocarbonée, une phase aqueuse et au moins un additif émulsifiant, et qui présente un rapport en poids eau / hydrocarbures allant de 5/95 à 35/65. Ce combustible se caractérise en ce que la phase hydrocarbonée contient de 5 à 35 % en poids de normales paraffines en C8 à C22.

Par rapport aux combustibles émulsionnés connus, le combustible selon la présente invention permet de diminuer de manière notable les émissions lors de la combustion dans un moteur thermique ou une chaudière, en particulier les émissions d'oxydes d'azote et de particules solides. Cet effet est d'autant plus important lorsque lesdites normales paraffines sont en C13 à C19. Ainsi, selon un mode de réalisation préféré, la phase

hydrocarbonée contient de 5 à 35% en poids de normales paraffines en C13 à C19.

Par ailleurs, la présence dans la phase hydrocarbonée des normales paraffines ci-avant s'est avéré avoir un effet particulièrement bénéfique sur le délai d'auto-inflammation et l'indice de cétane du combustible. Cet avantage est particulièrement appréciable lorsque ledit combustible est un carburant pour véhicules diesel, puisque ces paramètres représentent la qualité de la combustion du carburant dans un moteur diesel standard. La mise en œuvre de l'invention permet, par rapport à une émulsion eau / hydrocarbures classique identique par ailleurs, de gagner jusqu'à 10 points d'indice de cétane.

Cet effet est d'autant plus avantageux que les normales paraffines considérées dans l'invention se sont avérées avoir, au regard de l'augmentation de l'indice de cétane, un effet de synergie avec les additifs usuellement employés pour augmenter l'indice de cétane des carburants diesel, ou additifs « procétane » (généralement des nitrates d'alkyles ou des peroxydes organiques). L'invention permet donc, à teneur égale en additif de procétane, d'obtenir des carburants plus performants. L'invention permet également de réduire la teneur du carburant en additif procétane. En d'autres termes, l'invention permet d'obtenir des combustibles présentant une excellente qualité de combustion sans utiliser des teneurs élevées en additif procétane, susceptible d'interagir négativement avec les autres additifs ou d'avoir des effets secondaires indésirables lorsqu'ils sont utilisés à fortes doses.

Enfin, la présente invention s'est avérée avoir un effet bénéfique sur la stabilité de l'émulsion, telle que mesurée par centrifugation selon la norme NF M07 101. En particulier, la stabilité au stockage tant à température ambiante qu'à chaud (75°C) est sensiblement améliorée.

Le combustible émulsionné selon l'invention contient une phase liquide hydrocarbonée et une phase aqueuse. De

préférence, le rapport en poids eau / hydrocarbures est compris entre 8/92 et 20/80.

Selon l'invention, la phase hydrocarbonée contient de 5 à 35% en poids de normales-paraffines en C8 à C22.
5 Avantageusement, ladite phase hydrocarbonée contient de 8 à 20% en poids, et de préférence de 10 à 20% en poids, desdites normales-paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à C19.

La phase hydrocarbonée peut être constituée de tout
10 mélange d'hydrocarbures, à condition qu'il contienne en quantité appropriée les normales-paraffines requises.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, la phase hydrocarbonée comprend au moins une coupe pétrolière de type essence, gazole ou kérosène,
15 sélectionnée de telle sorte qu'elle contienne de 5 à 35% en poids, de préférence de 8 à 20% en poids, encore plus préférentiellement de 10 à 20% en poids de normales-paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à C19.

Selon un deuxième mode de réalisation, qui est le
20 mode préféré, la phase hydrocarbonée est constituée d'un carburant hydrocarboné classique auquel a été ajoutée au moins une coupe riche en normales-paraffines. La phase hydrocarbonée comprend alors un mélange constitué d'une ou plusieurs coupes d'hydrocarbures et d'au moins une
25 coupe riche en normales paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à C19. Par « riche » on entend que ladite coupe contient au moins 50% en poids desdites normales-paraffines, de préférence au moins 80% en poids, encore plus préférentiellement au moins 90% en poids.

30 Ladite coupe riche en normale paraffine est alors mélangée à la (les) coupe(s) d'hydrocarbures en fonction de leurs teneurs respectives en normales paraffines, en des proportions telles que la phase hydrocarbonée résultante contienne de 5 à 35% en poids, de préférence
35 de 8 à 20% en poids, encore plus préférentiellement de 10 à 20% en poids de normales-paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à C19.

Ladite coupe riche en normales paraffines peut être d'origines diverses.

Il peut s'agir, selon une première variante, d'une coupe d'origine pétrolière, obtenue au cours des opérations de raffinage du pétrole. Certaines coupes
5 telles que des essences, des kérosènes voire des gazoles légers peuvent, de manière connue en soi, renfermer des quantités importantes de normales-paraffines. Citons à titre d'exemple non limitatif les essences, kérosènes et
10 distillats « straight run » (résultant directement de la distillation du pétrole brut), ou ceux issus des procédés de craquage catalytique, d'hydrocraquage, d'hydrotraitement. Il est alors possible de fractionner de telles coupes par distillation, de manière à isoler une
15 coupe renfermant une quantité substantielle des normales paraffines requises dans la présente invention. Il est en particulier possible, à partir de telles coupes, d'isoler les normales paraffines au moyen de tamis moléculaires appropriés, qui permettent de séparer les normales-
20 paraffines des autres hydrocarbures (en particulier les iso-paraffines), et de préparer ainsi des coupes d'origine pétrolière contenant au moins 80% en poids des normales paraffines requises.

Selon une deuxième variante, ladite coupe riche en
25 normales paraffines comprend des paraffines de synthèse obtenues par oligomérisation d'oléfines comprenant de 2 à 5 atomes de carbone, ou par synthèse Fischer-Tropsch à partir d'hydrocarbures légers tels que le méthane, le gaz naturel.

30 Selon une troisième variante particulièrement avantageuse, ladite coupe riche en normales paraffines comprend au moins une huile et/ou une graisse animale ou végétale hydrotraitee. En effet, de manière connue en soi, un hydrotraitement complet des triglycérides
35 d'acides gras contenus dans les matières grasses animales ou végétales permet, par hydrocraquage de la structure triglycéride et hydrogénation complète des acides gras, d'obtenir des coupes de normales paraffines sous forme

particulièrement pure, c'est à dire quasiment exemptes d'autres hydrocarbures. En choisissant de manière appropriée les huiles ou graisses de départ, en particulier en fonction de la longueur et la structure des acides gras, et en appliquant un traitement comprenant un hydrotraitement dans des conditions appropriées suivi d'un fractionnement (généralement par distillation) des effluents, il est possible d'obtenir des coupes très riches en normales paraffines en C8 à C22.

L'huile ou la graisse de départ peut être avantageusement choisie parmi :

les huiles végétales telles que par exemple les huiles de colza, de soja, de tournesol, de palme, de canola, les huiles extraites des arbres résineux (notamment les conifères résineux) ;

les graisses animales telles que par exemple les graisses purifiées (« yellow grease »), le suif, les gras de volaille ;

les huiles ou graisses alimentaires usées, telles que celles récupérées de la restauration, et qui comprennent généralement un mélange de graisses animales et d'huiles végétales ;

et les mélanges des produits ci-avant.

Les conditions opératoires dans lesquelles ces huiles ou graisses sont transformées en paraffines comprennent une étape clef d'hydrotraitement en présence d'un catalyseur à base de métaux de transition, à une température de préférence comprise entre 350 et 450°C et une pression d'hydrogène allant de 4 MPa à 15 MPa. Les effluents sont alors récupérés et fractionnés, de manière à obtenir les normales paraffines désirées. On peut utiliser par exemple les procédés tels que décrits dans les brevets US 4.992.605 et US 5.705.722.

Il est bien entendu possible de combiner les trois variantes décrites ci-avant, et d'incorporer dans la phase hydrocarbonée à la fois une coupe riche en normales paraffines d'origine pétrolière, et/ou une coupe riche en

normales paraffines comprenant des paraffines de synthèse et/ou une coupe riche en normales paraffines à base d'huile ou de graisse animale ou végétale hydrotraitée.

Comme coupe d'hydrocarbures, à laquelle est mélangée
5 la coupe riche en normales paraffines pour obtenir la phase hydrocarbonée selon l'invention, il est possible d'employer des coupes et des mélanges de coupes d'origine et de nature très diverses. Ce choix est essentiellement dicté par l'utilisation à laquelle le combustible est
10 destiné, par la disponibilité des diverses coupes d'hydrocarbures, et par des considérations économiques (coût du combustible).

Lorsque le combustible est destiné à une utilisation comme carburant pour moteurs thermiques, la coupe
15 d'hydrocarbures, à laquelle est mélangée la coupe riche en normales paraffines pour obtenir la phase hydrocarbonée selon l'invention, est avantageusement choisie parmi les bases entrant dans la composition des carburants traditionnels, et qui comprennent notamment
20 les coupes essence (intervalle de distillation généralement compris dans la gamme 25 à 200°C), les distillats moyens tels que par exemple les coupes kérosène (intervalle de distillation généralement compris dans la gamme 160 à 240°C) et les coupes gazole
25 (intervalle de distillation généralement compris dans la gamme 160 à 400°C), les biocarburants, et les mélanges de telles coupes. Ces coupes peuvent être issues du raffinage pétrolier, de l'agriculture (cas des biocarburants), ou être des hydrocarbures de synthèse.

30 Par biocarburant on désigne les alcools légers tels que l'éthanol, les huiles d'origine végétale et ou animale et les esters de telles huiles. La phase hydrocarbonée du combustible selon l'invention peut ainsi avantageusement contenir de 0,1 à 60% en, poids, et de
35 préférence de 0,5 à 50 % en poids de biocarburant. Les biocarburants préférés sont les esters d'alcools contenant de 1 à 4 atomes de carbone et d'acides gras ou de mélanges d'acides gras contenant de 16 à 22 atomes de

carbones. Les biocarburants particulièrement préférés sont les esters méthyliques d'huiles végétales telles que par exemple, mais non limitativement, les huiles de soja, de colza, de tournesol, d'olive, de palme.

5 Lorsque le combustible est destiné à des utilisations autres, la coupe d'hydrocarbures, à laquelle est mélangée la coupe riche en normales paraffines pour obtenir la phase hydrocarbonée selon l'invention, peut être choisie
10 parmi les coupes citées ci-avant pour les carburants, mais aussi parmi les distillats sous vide intermédiaires (intervalle de distillation généralement compris dans la gamme 350 à 450°C), les distillats sous vide lourds (intervalle de distillation généralement compris dans la
15 gamme 400 à 550°C), voire les résidus de distillation, et de manière générale parmi toutes les coupes traditionnellement employés dans les combustibles tels que par exemple les FOD (Fuel Oil Domestique), les fiouls, les mazouts, les huiles de chauffe et les mélanges de telles coupes.

20 Le carburant selon l'invention se présente sous la forme d'une émulsion de fines gouttelettes de phase aqueuse dispersées régulièrement dans la phase hydrocarbonée. Avantageusement, le diamètre moyen des gouttelettes de phase aqueuse dispersées régulièrement
25 dans la phase hydrocarbonée est inférieur ou égal à 5 μm , de préférence à 3 μm , encore plus préférentiellement à 1 μm . De préférence, le profil granulométrique des tailles de gouttes est du type monodisperse autour d'une valeur d'environ 0,5 μm . Les valeurs ci-avant de taille moyenne
30 des gouttelettes correspondent à des mesures effectuées par la technique de la granulométrie laser.

Pour que l'émulsion soit stable au cours du temps (c'est à dire pour que les gouttelettes d'eau restent dispersées de manière homogène dans la phase
35 hydrocarbonée, et éviter leur coalescence conduisant à terme à la séparation de la phase aqueuse et de la phase organique), elle contient au moins un agent émulsifiant. Par agent émulsifiant, on désigne tout additif ou mélange

d'additifs possédant des propriétés tensioactives, aptes à garantir la stabilité des fines gouttelettes de phase aqueuse dans la phase organique. De nombreux additifs peuvent être employés à cet effet, en particulier des
5 émulsifiants ioniques ou non ioniques, synthétiques ou d'origine naturelle tels que par exemple, mais non limitativement des composés choisis parmi les acides gras, les dérivés d'acides gras, les alcools gras, les amines grasses éthoxylées, les esters de polyols, les
10 polymères fonctionnalisés et leurs mélanges.

Avantageusement, l'agent émulsifiant contient au moins un additif émulsifiant organique non-ionique, de préférence d'origine naturelle. A titre d'exemple citons les acides gras et leurs dérivés, les esters de polyols,
15 les polymères fonctionnalisés.

De manière particulièrement avantageuse, l'agent émulsifiant est constitué d'un mélange d'au moins deux additifs émulsifiants. Des exemples de tels agents émulsifiants sont décrits dans les demandes de brevet WO
20 97/34969 et WO 01/48123.

La teneur du combustible en agent émulsifiant dépend, de manière connue en soi, de la nature et de l'efficacité de cet agent. D'une manière générale, les additifs utilisés comme agents émulsifiants sont généralement
25 incorporés dans les émulsions à des teneurs qui peuvent aller de 0,5 à 5 % en poids. De préférence, le combustible selon l'invention présente une teneur en agent émulsifiant comprise entre 1 et 3 % en poids.

Le combustible émulsionné selon la présente invention
30 peut avantageusement contenir un ou plusieurs agents biocides, de préférence dans sa phase aqueuse. Cet agent biocide est de préférence un bactéricide et/ou un fongicide. Comme exemples non limitatifs d'agents biocides, citons les isothiazolones et leurs dérivés
35 chlorés, les chlorures de benzalkonium, les peroxydes organiques, les isothiocyanates.

Le combustible émulsionné peut également comprendre au moins un agent anti-gel. Comme agents anti-gel, on

peut employer par exemple des alcools, des glycols, des dérivés de glycols ou d'alcools, des solutions salines.

Il peut également contenir au moins un agent anti-suies. Comme exemple de tels agents, citons les additifs
5 constitués par un ou plusieurs catalyseurs métalliques ou alcalino-terreux aptes à favoriser les réactions de post-combustion des suies. Les catalyseurs préférés sont à base de magnésium, calcium, baryum, cérium, cuivre, fer ou leurs mélanges. Ces promoteurs catalytiques de
10 destruction des suies sont d'autant plus faciles à introduire que ce sont généralement des composés dont les sels sont solubles dans l'eau, donc dans la phase aqueuse des émulsions selon l'invention.

Lorsque le combustible est destiné à une utilisation
15 comme carburant pour moteurs thermiques, sa teneur en soufre, déterminée selon la norme NF M 07-100, est de préférence inférieure ou égale à 350 ppm, de préférence inférieure ou égale à 50 ppm, et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 10 ppm.

20 Lorsque le combustible est destiné à une utilisation comme combustible pour machines thermiques, sa teneur en soufre, déterminée selon la norme NF M 07-100, est de préférence inférieure ou égale à 1% en poids, de préférence inférieure ou égale à 0,2% en poids, et encore
25 plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,1% en poids.

Quelle que soit son utilisation, la teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques du combustible selon l'invention, déterminée selon la norme IP 391, est
30 de préférence inférieure ou égale à 11% en poids, plus préférentiellement inférieure ou égale à 6 % en poids.

Par ailleurs, pour une utilisation comme carburant, le combustible émulsionné selon l'invention contient de préférence un ou plusieurs autres additifs, qui peuvent
35 être tout additif usuellement employé dans des carburants, dont par exemple, mais non limitativement :

- un ou plusieurs additifs procétane, tels que par exemple les nitrates d'alkyle dans lesquels le radical

alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé (de
préférence ramifié et saturé) contient de 3 à 20 et de
préférence de 5 à 15 atomes de carbone (en particulier le
nitrate de 2-éthyl-hexyle), les peroxydes organiques et
5 en particulier les peroxydes d'aryle dans lequel le
groupe aryle est un groupe benzyle ou un groupe benzyle
substitué (par exemple le peroxyde de benzoyle), ou les
peroxydes d'alkyle dans lesquels le radical alkyle,
linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé (de préférence
10 ramifié et saturé) contient de 2 à 20 et de préférence de
2 à 15 atomes de carbone (par exemple le peroxyde de
tertio-butyle) ;

- un ou plusieurs additifs de filtrabilité tels que
par exemple les copolymères éthylène / acétate de vinyle
15 (EVA), éthylène / propionate de vinyle (EVP), éthylène /
éthanoate de vinyle (EVE), éthylène / méthacrylate de
méthyle (EMMA), éthylène / fumarate d'alkyle ;

- un ou plusieurs additifs anti-mousse, tels que par
exemple les polysiloxanes, les polysiloxanes oxyalkylés,
20 les amides d'acides gras ;

- un ou plusieurs additifs détergent et/ou anti-
corrosion, tels que par exemple les amines, les
succinimides, les alkénylsuccinimides, les polyalkyl-
amines, les polyalkyles polyamines et les polyéther-
25 amines ;

- un ou plusieurs additifs de lubrification ou d'anti-
usure, tels que par exemple les acides gras et leurs
dérivés ester ou amide, les acides carboxyliques mono- et
polycycliques et leurs dérivés ester ou amide ;

- 30 - un ou plusieurs additifs de point de trouble, tels
que par exemple les terpolymères oléfine à chaîne longue
/ ester(méth)acrylique / maléimide, les dérivés d'esters
d'acides fumarique ou maléique.

- un ou plusieurs additifs anti-sédimentation, tels
35 que par exemple les copolymères acide (méth)acrylique /
(méth)acrylate d'alkyle amidifié par une polyamine, les
alkénylsuccinimides de polyamine, les dérivés d'acide
phtalamique et d'amine grasse à double chaîne ;

- un ou plusieurs additifs polyfonctionnels d'opérabilité à froid, tels que par exemple les polymères à base d'oléfine et de nitrate d'alkényle.

En particulier, comme cela a été exposé supra, en raison de l'effet de synergie constaté entre les normales paraffines en C8 à C22 et les additifs procétane, le combustible émulsionné selon l'invention permet de diminuer les taux d'incorporation en de tels additifs, ou, à taux égal d'additif procétane, d'obtenir des carburants plus performants. Cet effet de synergie est particulièrement efficace lorsque le ratio entre la teneur massique de la phase hydrocarbonée en normales paraffines en C8 à C22 (de préférence en C13 à C19) et la teneur massique du carburant en additifs procétane est comprise entre 5 / 0,5 et 15 / 0,05, de préférence entre 5 / 0,3 et 15 / 0,1.

Le combustible selon l'invention peut être préparé de diverses manières, et notamment par toutes les manières classiques de préparation des émulsions.

On procède avantageusement par préparation préalable de la phase hydrocarbonée, avant d'émulsionner cette dernière avec la phase aqueuse.

L'invention concerne donc également un procédé de préparation d'un combustible émulsionné comprenant au moins les étapes suivantes :

(a) sélection d'au moins une coupe pétrolière de type essence, gazole ou kérosène contenant de 5 à 35% en poids, de préférence de 8 à 20% en poids, encore plus préférentiellement de 10 à 20% en poids de normales-paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à C19 ; ou

(a') mélange d'une ou plusieurs coupes d'hydrocarbures et d'au moins une coupe contenant au moins 50% en poids de normales paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à C19, de manière à obtenir une phase hydrocarbonée contenant de 5 à 35% en poids, de préférence de 8 à 20% en poids, encore plus préférentiellement de 10 à 20% en poids de normales-paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à C19 ; puis

(b) mise en émulsion, en présence d'au moins un agent émulsifiant, de la phase hydrocarbonée obtenue en (a) ou (a') avec une phase aqueuse, selon un rapport en poids eau / hydrocarbures allant de 5/95 à 35/65.

5 La mise en émulsion proprement dite, ainsi que l'incorporation des divers additifs (dont l'agent émulsifiant) peuvent être effectués de diverses manières.

Il est avantageux de mélanger tout ou partie des additifs avec l'une et/ ou l'autre des phases, 10 préalablement à la mise en émulsion. Par exemple, l'étape (b) peut être réalisée de la manière décrite dans la demande de brevet WO 00/34419, par mélange de l'agent émulsifiant avec la phase hydrocarbonée, puis passage du mélange résultant une ou plusieurs fois dans un système 15 émulseur alimenté par l'eau nécessaire à la formation de l'émulsion.

Il est également avantageux de procéder à l'étape (b) de la manière décrite dans la demande de brevet WO 01/36569, par :

20 (b1) prémélange de l'eau et de l'agent émulsifiant, suivi de dispersion dans la phase hydrocarbonée, ou mélange simultané de la phase hydrocarbonée avec l'eau et l'agent émulsifiant, puis

(b2) mise en émulsion proprement dite au moyen d'un 25 dispositif approprié, choisi par exemple parmi les rotor-stators, les émulseurs, les mélangeurs statiques, les systèmes de turbines en ligne.

Le combustible émulsionné selon la présente invention peut être employé dans diverses applications. Il peut 30 être en particulier employé comme carburant pour moteurs thermiques, ou pour piles à combustibles. Son utilisation comme carburant pour moteur diesel est particulièrement avantageuse.

Le combustible selon l'invention peut également être 35 utilisé comme combustible pour machines thermiques telles que par exemple des chaudières industrielles ou domestiques, des fours, des turbines, des générateurs. Une utilisation particulièrement avantageuse est celle en

tant que FOD (ou Fuel Oil Domestique), c'est à dire en tant que combustible pour les chaudières domestiques.

L'invention concerne enfin une méthode de réduction des émissions des moteurs ou des machines thermiques, comprenant l'utilisation d'un combustible émulsionné tel que décrit ci-avant.

Les exemples ci-après visent à illustrer l'invention, sans en limiter la portée.

10 Exemple 1 :

On utilise comme phase liquide hydrocarbonée P1 de référence une coupe gazole classique, qui possède les propriétés suivantes :

15 Teneur en normales paraffines en C13 à C19 : 4 % en poids

Intervalle de distillation (norme ASTM D86)

point initial : 179°C

point 10% vol : 201°C

point 50% vol : 254°C

20 point 90% vol : 331°C

point final : 360°C

Teneur en soufre (norme ASTM D5453) : 218 ppm

Teneur en azote (norme ASTM D4629) : 189 ppm

25 Teneur en composés aromatiques (norme ASTM D5186) : 10,5 % vol

Viscosité à 40°C (norme ASTM D445) : 2,59 cSt

Une deuxième phase hydrocarbonée P2 est préparée à partir de P1, en mélangeant 74,1 parties en poids de P1 avec 6 parties en poids d'une coupe riche en normales paraffines d'origine pétrolière, constituée à plus de 99% en poids de normale paraffine en C14. La teneur en normales paraffines en C13 à C19 de la phase hydrocarbonée P2 ainsi obtenue est de 11,2 % en poids.

35 A partir de P1 et P2, sont préparés les combustibles émulsionnés respectifs A1 et A2, en émulsionnant 80,1% en poids des phases hydrocarbonées respectives P1 et P2 avec 17,4% en poids d'eau, en présence de 2,5% en poids d'agent émulsifiant. L'agent émulsifiant employé à cet

effet est constitué d'un mélange de trois additifs tensioactifs, à savoir un ester d'acide gras et de sorbitan, un acide gras éthoxylé et un alcool gras éthoxylé.

5 Les émulsions A1 et A2 sont testées en tant que carburant sur un moteur diesel « Detroit Diesel Corporation Series 60 », selon les procédures de tests et de mesures d'émissions décrites dans le « California Exhaust Emission Standards and Test Procedures for 1985
10 and Subsequent Model Heavy-Duty Diesel Powered Engines and vehicles » tel qu'incorporé en référence dans le California Code of Regulations, Title 13, Section 1956.8(b).

15 Lors de ces tests, on constate que par rapport au carburant émulsionné A1 de référence, le carburant émulsionné A2 selon l'invention permet de réduire de 13% les émissions d'oxydes d'azote.

Exemple 2 :

20 Cet exemple illustre l'effet de synergie qui s'exerce sur l'augmentation de l'indice de cétane des émulsions eau / hydrocarbures, lorsque l'émulsion contient à la fois les normales paraffines en C8 à C22 considérées dans l'invention et un (ou plusieurs) additif procétane.

25 Quatre carburants émulsionnés eau / hydrocarbures (A3 à A7) sont préparés à partir d'un même gazole G de référence. Toutes ces émulsions présentent un rapport en poids eau / hydrocarbures de 10 / 90, et contiennent 2% en poids d'un agent émulsifiant constitué d'un mélange de
30 trois additifs tensioactifs, à savoir un ester d'acide gras et de sorbitan, un acide gras éthoxylé et un alcool gras éthoxylé

Dans les émulsions A3 et A4, la phase hydrocarbonée est constituée à 100% du gazole G. Dans les émulsions A5
35 et A6, la phase hydrocarbonée est constituée d'un mélange de 90% en poids de gazole G et de 10% en poids d'une coupe C riche en normales paraffines. La coupe C est constituée de graisse animale hydrotraitée, et comprend

plus de 95% en poids de normales paraffines en C8 à C22, avec une majorité de normales paraffines en C15 à C18 inclus.

Dans les émulsions A4 et A6, sont ajoutés 0,2% en poids (par rapport au poids total de l'émulsion) d'un additif procétane classique, constitué de nitrate de 2-éthyl,hexyl.

L'indice de cétane de chacun des carburants émulsionnés A3 à A6 a été mesuré, conformément à la méthode décrite dans la norme ASTM D613. Le tableau I ci-dessous résume les compositions des carburants émulsionnés et donne les indices de cétane obtenus pour chacune.

Tableau I

Emul-sion	Composition phase hydro-carbonée (% en poids)	Teneur de l'émulsion en additif procétane (% en poids)	Indice de cétane mesuré (norme ASTM D613)	Gain de cétane/A3
A3	100% G	0%	43.2	-
A4	100% G	0.2%	48.7	5,5
A5	90% G + 10% C	0%	46,4	3,2
A6	90% G + 10% C	0.2%	53	9,8

Les résultats ci-dessus montrent que si l'incorporation dans le carburant émulsionné d'un additif procétane ou d'une coupe C riche en normales paraffines en C8 à C22 permet d'augmenter l'indice de cétane du carburant (cf les émulsions A4 et A5, qui contiennent respectivement l'additif procétane et la coupe C, et dont l'indice de cétane est supérieur respectivement de 5,5 et 3,2 points par rapport à l'émulsion A3 qui ne contient ni l'un ni l'autre), l'incorporation conjointe de ces deux éléments dans le carburant émulsionné permet d'obtenir un gain d'indice de cétane supérieur à la somme des gains individuels (cf l'émulsion A6, qui contient à la fois

l'additif procétane et la coupe C, et pour laquelle le gain d'indice de cétane est de 9,8, soit 1,1 point de plus que la somme des gains obtenus pour A4 et A5 soit 8.7).

5 En d'autres termes, la présence dans la phase hydrocarbonée d'une forte teneur en normales paraffines en C8 à C22 permet d'augmenter de manière importante l'effet de l'additif procétane. En effet, dans l'émulsion classique A3, l'ajout de 0,2% en poids d'additif
10 procétane permet d'augmenter l'indice de cétane de 5,5 points, tandis que dans l'émulsion A5 selon l'invention, l'ajout de 0,2% en poids d'additif procétane permet d'augmenter l'indice de cétane de 6,6 points. L'invention permet donc, à teneur en additif procétane constante,
15 d'augmenter les performances du carburant émulsionné, ou, à performance constante, de réduire les teneurs en additif procétane.

Ainsi, la présence dans les émulsions selon l'invention de teneurs importantes de normales paraffines
20 en C8 à C22 conjointement à l'emploi d'un additif procétane classique procure un véritable effet de synergie sur l'indice de cétane du carburant émulsionné.

Exemple 3 :

25 Cet exemple illustre l'amélioration de la stabilité des combustibles émulsionnés selon l'invention.

La stabilité des carburants émulsionnés A3 et A5 de l'exemple 2 a été déterminée à température ambiante, conformément au test de stabilité par centrifugation décrit dans la norme NF M07 101. Le graphique présenté en
30 figure 1 ci-après illustre les résultats obtenus, en terme de sédimentation du carburant (ie déphasage de l'émulsion) au cours du temps de centrifugation. Plus le taux de sédimentation est important, plus l'émulsion est
35 instable.

Les résultats présentés en figure 1 illustrent clairement l'effet bénéfique, en terme de stabilité de l'émulsion, de la présence dans la phase hydrocarbonée

d'une teneur importante en normales paraffines en C8 à C22 : l'émulsion A5, dans la phase hydrocarbonée de laquelle conformément à l'invention a été incorporée une coupe C riche en normales paraffines en C8 à C22, 5 présente une stabilité nettement meilleure à celle de l'émulsion A3 dont la phase hydrocarbonée est constituée exclusivement d'un gazole classique.

REVENDICATIONS

1. Combustible émulsionné contenant une phase
liquide hydrocarbonée, une phase aqueuse et au moins un
5 agent émulsifiant, présentant un rapport en poids eau /
hydrocarbures allant de 5/95 à 35/65, caractérisé en ce
que la phase hydrocarbonée contient de 5 à 35 % en poids
de normales paraffines en C8 à C22.

10 2. Combustible selon la revendication 1,
caractérisé en ce que la phase hydrocarbonée contient de
5 à 35% en poids de normales paraffines en C13 à C19.

15 3. Combustible selon les revendications 1 ou 2,
caractérisé en ce que la phase hydrocarbonée contient de
8 à 20% en poids desdites normales paraffines en C8 à
C22, de préférence en C13 à C19.

20 4. Combustible selon l'une quelconque des
revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la phase
hydrocarbonée contient de 10 à 20% en poids desdites
normales paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à
C19.

25 5. Combustible selon l'une quelconque des
revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la phase
hydrocarbonée comprend au moins une coupe pétrolière de
type essence, gazole ou kérosène..

30 6. Combustible selon l'une quelconque des
revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la phase
hydrocarbonée comprend un mélange constitué d'une ou
plusieurs coupes d'hydrocarbures et d'au moins une coupe
riche en lesdites normales paraffines, c'est à dire
35 contenant au moins 50% en poids desdites normales
paraffines.

7. Combustible selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite coupe riche en normales paraffines est une coupe d'origine pétrolière.

5 8. Combustible selon les revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que ladite coupe riche en normales paraffines comprend des paraffines de synthèse obtenues par oligomérisation d'oléfines comprenant de 2 à 5 atomes
10 de carbone, ou par synthèse Fischer-Tropsch à partir d'hydrocarbures légers.

9. Combustible selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que ladite coupe
15 riche en normales paraffines comprend au moins une huile et/ou une graisse animale ou végétale hydrotraitee.

10. Combustible selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'huiles et/ou la graisse est choisie parmi :
20 les huiles végétales ;
les graisses animales ;
les huiles ou graisses alimentaires usées ;
et les mélanges des produits ci-avant.

25 11. Combustible selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, caractérisé en ce que la coupe d'hydrocarbures, à laquelle est mélangée la coupe riche en normales paraffines pour obtenir ladite phase hydrocarbonée, est choisie parmi les coupes essence, les
30 distillats moyens de préférence choisi parmi les coupes kérosène et les coupes gazole , les biocarburants de préférence choisi parmi les huiles végétales, estérifiées ou non, et les mélanges de telles coupes.

35 12. Combustible selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, caractérisé en ce que la coupe d'hydrocarbures, à laquelle est mélangée la coupe riche en normales paraffines pour obtenir ladite phase

hydrocarbonée, comprend au moins une coupe choisie parmi les distillats sous vide intermédiaires, les distillats sous vide lourds, les résidus de distillation.

5 13. Combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que sa teneur en agent émulsifiant est comprise entre 0,5 et 5 % en poids.

10 14. Combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'agent émulsifiant contient au moins un émulsifiant organique non-ionique, de préférence d'origine naturelle, de préférence choisi parmi les acides gras et leurs dérivés, les esters de polyols, les polymères fonctionnalisés.

15 15. Combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il contient un bactéricide et/ou un fongicide.

20 16. Combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il contient au moins un agent anti-gel choisi parmi les alcools, les glycols, les dérivés de glycols ou d'alcools, les solutions salines.

25 17. Combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il contient au moins un agent anti-suies, de préférence choisi parmi les catalyseurs à base de magnésium, calcium, baryum, 30 cérium, cuivre, fer ou leurs mélanges.

18. Combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il contient au moins un additif procétane, de préférence choisi parmi 35 les nitrates d'alkyle, les peroxydes organiques.

19. Combustible selon la revendication 18, caractérisé en ce que le ratio entre la teneur massique

de la phase hydrocarbonée en normales paraffines en C8 à C22 et la teneur massique du carburant en additifs procétane est comprise entre 5 / 0,5 et 15 / 0,05, de préférence entre 5 / 0,3 et 15 / 0,1.

5

20. Combustible selon l'une quelconque des revendications 6 à 19, caractérisé en ce que sa teneur en soufre, déterminée selon la norme NF M 07-100, est inférieure ou égale à 350 ppm et de préférence inférieure ou égale à 50 ppm.

10

21. Combustible selon l'une quelconque des revendications 6 à 20, caractérisé en ce que sa teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques, déterminée selon la norme IP 391, est de préférence inférieure ou égale à 11% en poids, plus préférentiellement inférieure ou égale à 6 % en poids.

15

22. Procédé de préparation d'un combustible émulsionné selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :

20

(a) sélection d'au moins une coupe pétrolière de type essence, gazole ou kérosène contenant de 5 à 35% en poids, de préférence de 8 à 20% en poids, encore plus préférentiellement de 10 à 20% en poids de normales-paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à C19 ; ou

25

(a') mélange d'une ou plusieurs coupes d'hydrocarbures et d'au moins une coupe contenant au moins 50% en poids de normales paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à C19, de manière à obtenir une phase hydrocarbonée contenant de 5 à 35% en poids, de préférence de 8 à 20% en poids, encore plus préférentiellement de 10 à 20% en poids de normales-paraffines en C8 à C22, de préférence en C13 à C19 ; puis

30

35

(b) mise en émulsion, en présence d'au moins un agent émulsifiant, de la phase hydrocarbonée obtenue en (a) ou

(a') avec une phase aqueuse, selon un rapport en poids eau / hydrocarbures allant de 5/95 à 35/65.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que l'étape (b) est réalisée par mélange de l'agent émulsifiant avec la phase hydrocarbonée, puis passage du mélange résultant une ou plusieurs fois dans un système émulseur alimenté par l'eau nécessaire à la formation de l'émulsion.

10

24. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que l'étape (b) est réalisée par :

(b1) prémélange de l'eau et de l'agent émulsifiant, suivi de dispersion dans la phase hydrocarbonée, ou
15 mélange simultané de la phase hydrocarbonée avec l'eau et l'agent émulsifiant, puis

(b2) mise en émulsion proprement dite au moyen d'un dispositif approprié.

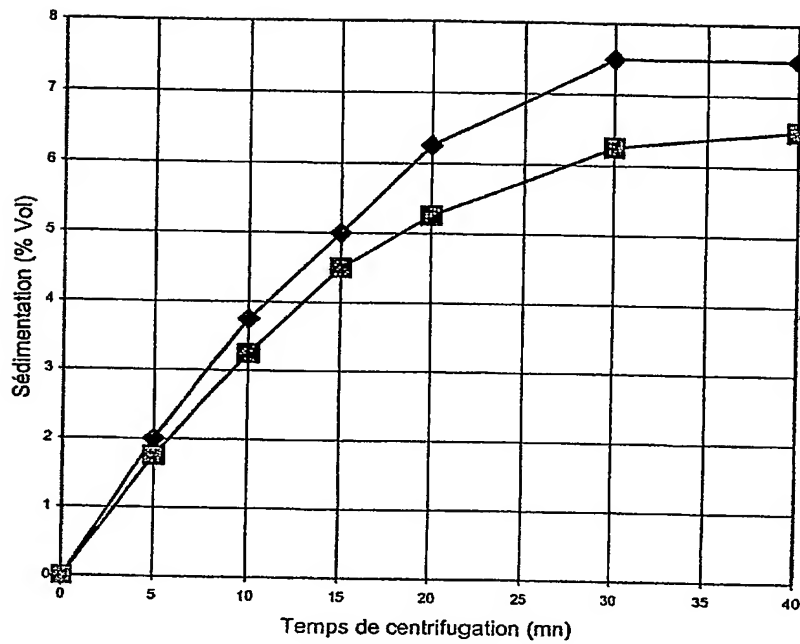
20 25. Utilisation du combustible émulsionné selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 comme carburant, en particulier comme carburant pour moteur diesel.

25 26. Utilisation du combustible émulsionné selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 comme combustible pour machines thermiques de préférence choisies parmi les chaudières industrielles ou domestiques, les fours, les turbines, et les générateurs.

30

27. Utilisation du combustible émulsionné selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 en tant que Fuel Oil Domestique.

35 28. Méthode de réduction des émissions des moteurs ou des machines thermiques, comprenant l'utilisation d'un combustible émulsionné selon l'une quelconque des revendications 1 à 21.



◆ Carburant A3
 ■ Carburant A5

FIG 1



reçue le 20/08/02

BREVET D'INVENTION**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

09 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		19965 TFE 34	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0209508	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMBUSTIBLE EMULSIONNE EAU / HYDROCARBURES, SA PREPARATION ET SES UTILISATIONS			
LE(S) DEMANDEUR(S) : TOTALFINAELF FRANCE 24, Cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		TORT	
Prénoms		Frédéric	
Adresse	Rue	11 rue Mère Elise Rivet	
	Code postal et ville	69530	BRIGNAIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		SCHMELZLE	
Prénoms		Pierre	
Adresse	Rue	1 bis rue Condamine	
	Code postal et ville	42220	Saint Julien Molin Molette
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		DALIX	
Prénoms		Laurent	
Adresse	Rue	La Panissière	
	Code postal et ville	38540	Saint Just Chaleyssin
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) M. ROCHET 99-1100			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.